

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-129261

(43)Date of publication of application : 09.10.1981

(51)Int.Cl.

C09D 3/16
C08L 83/04

(21)Application number : 55-032735

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.1980

(72)Inventor : NAKATANI MITSUO
SHOJI FUSAJI
WATANABE TAKESHI
SUDO RYOICHI
YOKONO ATARU
ISOGAI TOKIO
MATSUYAMA HARUHIKO
AZUMA KAZUFUMI

(54) THIN FILM-FORMING COATING LIQUID COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. which produces a good coating film which has a uniform thickness and is pinhole-free, and is suitable for use in the production of an insulating coating film, an oriented film, etc., by adding a specified amount of dimethylpolysiloxane to a soln. consisting of a ladder type organosilicon polymer and a solvent.

CONSTITUTION: 0.01W10wt% Dimethylpolysiloxane (C) is blended with a soln. consisting of 0.5W20wt% ladder type organosilicon polymer (A) having phenyl group [e.g. a polyphenylsilsesquioxane having a relative viscosity (in 1wt% benzene soln. at 30° C) of 1.1W3.0] and 99.5W80wt% solvent (B) having a b.p. of not lower than 180° C. By the blending of dimethylpolysiloxane, a coating film which is pinhole-free and has a uniform thickness, can be obt'd. when the compsn is coated on the surfaces of glass, SiO_x and metal oxides by printing method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office .

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-129261

⑮ Int. Cl.³
C 09 D 3/16
C 08 L 83/04

識別記号

庁内整理番号
7455-4 J
7019-4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)10月9日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 薄膜形成用塗布液組成物

⑰ 特 願 昭55-32735

⑱ 出 願 昭55(1980)3月17日

⑲ 発 明 者 中谷光雄

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑳ 発 明 者 庄子房次

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

㉑ 発 明 者 渡辺猛志

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

㉒ 発 明 者 須藤亮一

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 薄田利幸

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称 薄膜形成用塗布液組成物

2 特許請求の範囲

(1) フェニル基を有するラダー型オルガノシリ
コンポリマーと、溶剤と、および配合比に
おいて0.01~10重量%のジメチルポリシロキ
サンとよりなることを特徴とする薄膜形成用
塗布液組成物。

(2) 該フェニル基を有するラダー型オルガノシ
リコンポリマーの配合比は0.5~20重量%、
該溶剤は沸点が180℃以上のものにしてその
配合比は80~99.5重量%である特許請求の範囲
第1項記載の薄膜形成用塗布液組成物。

(3) 該フェニル基を有するラダー型オルガノシ
リコンポリマーは相対粘度(1重量%ベン
ゼン溶液、30℃)が1.1~3.0のポリフェニ
ルシルセスキオキサン、ポリ(メタクロロフ
エニルシルセスキオキサン)、ポリ(ピフェニ
ルシルセスキオキサン)、ポリ(フエニルジ
フェニルシルセスキオキサン)、ポリチタノ

フェニルシロキサン、ポリボロノフェニルシ
ロキサンよりなる群中より選ばれた少なくとも
1種の化合物よりなるものである特許請求
の範囲第1項または第2項記載の薄膜形成用
塗布液組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はフェニル基を有するラダー型のオル
ガノシリコンポリマーの薄膜を印刷法で形成
するための塗布液組成物に関するものである。

従来、絶縁被覆材、半導体用保護膜、液晶表
示素子用配向膜などの形成に使用される塗布液
は、各種の重合体と各種の溶剤とからなっており、
その用途によつて組成を異にしているもの
である。これまでフェニル基を有するラダー型
オルガノシリコンポリマーとしては、ポリフ
エニルシルセスキオキサン、ポリ(メタクロロ
フェニルシルセスキオキサン)、ポリ(ピフェ
ニルシルセスキオキサン)、ポリ(フエニルジ
フェニルシルセスキオキサン)、ポリチタノ
フェニルシロキサン、ポリボロノフェニルシロキ

サンなどの合成されている。また、これらの溶剤としてはベンゼン、ジフェニル、ジフェニルオキサイド、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、シクロヘキサノール、ベンゾニトリル、メシチレン、デニレン、メタジメトキシベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼンなどが知られている。

そこで上記各種のラダー型オルガノシリコンポリマーを、上記各種の溶剤に約6重量%溶解した塗布液組成物を作成し、フレキシ印刷方式を用いてSiO₂コート付ソーダガラス基板への塗布を試みた。その結果、印刷された塗膜には多くのすじ状の膜厚むら、ピンホール、マージナルゾーン（印刷膜縁部の膜厚が不均一な部分）が見られ、均一厚でピンホールフリーの良好な塗膜は得られなかつた。このようにして、上記の塗布液組成物では絶縁被覆膜、保護膜、配向膜などとして使用し得る塗膜を印刷法で形成することは困難である。

本発明の目的は上記のような従来技術の欠点

フェニルシロキサン、ポリボロノフェニルシロキサンよりなる群中より選ばれた少なくとも1種の化合物よりなるものである。

このような薄膜形成用塗布液組成物を用いれば絶縁被覆膜、保護膜、配向膜などを印刷法により均一厚さのピンホールフリーのものとして得ることができるものである。

上記において好ましいラダー型オルガノシリコンポリマーの配合比を0.5~20重量%、溶剤の配合比を80~99.5重量%としたのは、印刷法で塗布できる印刷膜厚には限度があるため、0.5重量%未満のポリマーの配合比では得られるポリマーの乾燥塗膜が極めて薄く、絶縁保護膜として有用でないこと、および20重量%を超えるポリマーの配合比ではラダー型オルガノシリコンポリマーを最もよく溶解する溶剤、例えばベンゼン、シクロヘキサノールなどを用いた場合でも液がゲル化し、粘度、降伏値が非常に大きくなり、印刷された塗膜がレベリングせず、均一厚さの膜が得られぬことを見出したことによ

をなくし、印刷法によつて厚さが均一でピンホールフリーの塗膜を形成できるラダー型オルガノシリコンポリマーの薄膜形成用塗布液組成物を提供することにある。

以上の目的のための本発明になる薄膜形成用塗布液組成物の特徴とするところは、フェニル基を有するラダー型オルガノシリコンポリマーと溶剤と、および配合比において0.01~10重量%のジメチルポリシロキサンとよりなるものである。好ましくは、該フェニル基を有するラダー型オルガノシリコンポリマーの配合比は0.5~20重量%、該溶剤は沸点が180℃以上にしてその配合比は80~99.5重量%であるものである。該フェニル基を有するラダー型オルガノシリコンポリマーとして好ましいものは、相対粘度（1重量%ベンゼン溶液、30℃）が1.1~3.0のポリフェニルシルセスキオキサン、ポリ（メタクロロフェニルシルセスキオキサン）、ポリ（ビフェニルシルセスキオキサン）、ポリ（フェニルジフェニルシルセスキオキサン）、ポリチタノ

ル。

本発明薄膜形成用塗布液組成物においてジメチルポリオルガノシロキサンを配合したのは、ラダー型オルガノシリコンポリマーを溶解する溶剤は種類が限定され、溶解する溶剤のいずれを用いた塗布液においても、特にガラス面、SiO₂面、金属酸化物面に印刷法で塗布した場合に必ずピンホールが発生してしまい、この問題解決に対して各種材料の配合効果を調べた結果、塗布液にジメチルポリオルガノシロキサンを配合するのが最も良いことを見出したことによる。また、その好ましい配合比を0.01重量%~10重量%としたのは、0.01重量%未満ではその配合効果が得られないこと、およびジメチルポリオルガノシロキサンを配合すると溶剤のラダー型オルガノシリコンポリマー溶解力が減少する傾向にあり、10重量%をこれとポリマーが析出易く、均一塗膜が得られなくなることによる。

本発明において用いる好ましいラダー型オルガノシリコンポリマーを相対粘度が1.1~3.0と

したのは、1:1未満のものを用いて得られる乾燥塗膜は膜強度が弱く実用的でないこと、および3:0をこえるものはいずれの溶剤を用いても液の粘度、降伏値が非常に高くなり、印刷した塗膜が容易にレベリングせず、均一厚の膜が得られないことによる。

本発明において用いる好ましい溶剤を、その沸点が180℃以上のものでしたのは、180℃未満の沸点の溶剤を用いた液を印刷した場合、印刷された塗膜が良好にレベリングしないことを見出したことによる。

以下に本発明を実施例および比較例の試験例につき詳細に説明する。

試験例 1~46

試験例1~46中、例1~11, 12~23, 24~36, 38, 42は比較例にして本発明によらぬもの、例37, 39~41, 43, 46は本発明の実施例である。

本試験例においては、相対粘度の異なる各種のラダー型オルガノシリコンポリマー、各種の溶剤、各種の添加物につき、それらの配合比

つた。

また、第2図の表の比較例である試験例15~23にみられるように、沸点が180℃未満の溶剤を用いた塗布液では、いずれも均一厚さの塗膜が得られず、180℃以上の沸点の溶剤を用いた塗布液の場合は均一な厚さの塗膜が得られた。塗膜のピンホールについてはポリマーと溶剤とのみからなる第1図の表および第2図の表に示す比較例である試験例1~24の塗布液ではいずれもその発生がみられた。このため、ピンホール発生防止効果をみるため約130種類の化合物の添加効果を調べた。第3図の表に示した試験例24~37はその代表例である。表からわかるように、ピンホール発生防止に対して効果のあつた添加物はアクリルポリマー、シラン化合物、ジメチルポリシロキサンだけであつた。しかしこれらのうち、アクリルポリマーはその添加効果が充分でなく完全にはピンホールの発生を防げない。また、シラン化合物はピンホール発生防止に対しては非常に有効であつたが、これを添

を種々に変えた液よりなる、各種の本発明によらぬ比較例の場合、および本発明による実施例の場合につき組成物を作成し、液の状態および各種基板にフレキソ印刷法で印刷した塗膜の厚さの均一性、ピンホールの有無を調べた。またこの塗膜を250℃で30分間乾燥したのち、膜強度をクロスカット試験法で評価した。それらの組成物の組成およびそれらにより得られた結果を第1~4図の表に示す。

第1図の表に示す比較例である試験例1~5の結果から、厚さの均一性、膜強度に優れる塗膜を得るためには相対粘度が1:1~3:0のポリフェニルシロキサンを用いる必要があることがわかる。このことは第1図の表に示す比較例である試験例6~11からわかるように、他のライダー型オルガノシリコンポリマーについても同様であつた。

第2図の表の比較例である試験例12~14にみられるように、ポリマー濃度が20重量%をこえると良好な塗膜を得ることができぬことがわか

加した液を長時間放置しておくと液が白濁し易い問題があつた。本発明組成物におけるピンホール防止効果の説明のために比較例として試験例24~36、実施例として試験例37を代表例として選んだのは上記の理由によるものである。

第4図の表に示した比較例である試験例38, 42、実施例である試験例39~41および43~46からわかるように、上記のピンホール防止効果のある添加化合物であるポリシロキサンは、0.01重量%未満の配合量では充分な添加効果がなく、また10重量%をこす配合量では塗布液の白濁を起す。

以上の比較例および実施例である試験例1~46の結果から、本発明による薄膜形成用塗布液組成物が優れた塗膜特性を与えることが実証された。なお、第4図の表における実施例43~46にみられるように、本発明の塗布液組成物は各種の基板においても良好な塗膜が得られる。

以上の説明に明らかなように、本発明による薄膜形成用塗布液組成物を用いれば、各種基板

上に均一厚でピンホールがなく、膜強度に優れた塗膜を形成できる。また、この塗膜形成を印刷法でできるので、所望のパターンのものが1工程でできて、プロセスの簡略化、塗布液の効率的使用が可能となる。それに加えて、上記の優れた特性をもつ膜が得られるので、絶縁層、保護層、液晶配向膜形成などに用いたとき、その電子部品の信頼性を大幅に向上できる。このようにして本発明の効果は極めて大である。

4 図面の簡単な説明

第1図、第2図、第3図、第4図は本発明の実施例およびそれに関係ある比較例の試験例における液組成、液の特性およびそれを用いた塗膜の特性を示した表である。

代理人弁理士 澤田利幸

第1図

項目 試験番号	塗布液組成			塗布液の特性	塗膜の特性	塗膜の特性	塗膜の特性
	ポリマー (相対粘度)	溶剤 (濃度)	ピンホール防止剤 (商品名)				
1	ポリフエニルシロキサン 0.5wt%	2-ブチルカルシウム ヘキサノール (220°C) 94wt%	なし	良好	良好	良好	良好
2	ポリフエニルシロキサン 0.5wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好
3	ポリフエニルシロキサン 0.5wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好
4	ポリフエニルシロキサン 0.5wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好
5	ポリフエニルシロキサン 0.5wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好
6	ポリメタクロロフエニル シロキサン (1.37), 6wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好
7	ポリビニル シロキサン (1.4), 6wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好
8	ポリ(フエニルフエニル シロキサン) (1.3), 6wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好
9	ポリメタクロロフエニル シロキサン (1.3), 6wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好
10	ポリメタクロロフエニル シロキサン (1.2), 6wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好
11	ポリメタクロロフエニル シロキサン (1.7), 6wt%	同上	なし	良好	良好	良好	良好

第 2 図

項目 仕様の 説明	ポリマー (相対粘度)	溶剤 (沸点)	ビニルモノ の割合 (商品名)	発泡剤の 状態	基 板	物理特性	
						強度 特性	延伸 特性
12	ポリブタジエン (1.47) 10wt%	2-アセチルクロ ロヘキサノール (220°C) 90wt%	なし	なし	同上	良好	良好
13	ポリブタジエン (1.47) 20wt%	2-アセチルクロ ロヘキサノール (220°C) 80wt%	なし	なし	同上	良好	良好
14	ポリブタジエン (1.47) 25wt%	2-アセチルクロ ロヘキサノール (220°C) 75wt%	なし	なし	同上	良好	良好
15	ポリブタジエン (1.47) 6wt%	ベンゼン (80°C) 94wt%	なし	なし	同上	良好	良好
16	同上	7-ノル (154°C) 94wt%	なし	なし	同上	良好	良好
17	同上	0-メチルクロ ロヘキサノール (171°C) 94wt%	なし	なし	同上	良好	良好
18	同上	0-メチルクロ ロヘキサノール (177°C) 94wt%	なし	なし	同上	良好	良好
19	同上	クロロヘキサノール (156°C) 94wt%	なし	なし	同上	良好	良好
20	同上	クロロヘキサノール (179°C) 94wt%	なし	なし	同上	良好	良好
21	同上	クロロヘキサノール (195°C) 94wt%	なし	なし	同上	良好	良好
22	同上	ヘキサノール (207°C) 94wt%	なし	なし	同上	良好	良好
23	同上	ヘキサノール (220°C) 94wt%	なし	なし	同上	良好	良好

第 3 図

項目 仕様の 説明	ポリマー (相対粘度)	溶剤 (沸点)	ビニルモノ の割合 (商品名)	発泡剤の 状態	基 板	物理特性	
						強度 特性	延伸 特性
24	同上	2-アセチルクロ ロヘキサノール (220°C) 93wt%	ポリブタジエン (1.47) 10wt%	なし	同上	良好	良好
25	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 20wt%	なし	同上	良好	良好
26	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 25wt%	なし	同上	良好	良好
27	ポリブタジエン (1.47) 6wt%	2-アセチルクロ ロヘキサノール (220°C) 93wt%	ポリブタジエン (1.47) 10wt%	なし	同上	良好	良好
28	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 20wt%	なし	同上	良好	良好
29	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 25wt%	なし	同上	良好	良好
30	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 6wt%	なし	同上	良好	良好
31	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 10wt%	なし	同上	良好	良好
32	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 20wt%	なし	同上	良好	良好
33	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 25wt%	なし	同上	良好	良好
34	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 6wt%	なし	同上	良好	良好
35	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 10wt%	なし	同上	良好	良好
36	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 20wt%	なし	同上	良好	良好
37	同上	同上	ポリブタジエン (1.47) 25wt%	なし	同上	良好	良好

第 4 図

項 目	ポリマー (相対粘度)	溶 剤 (沸点)	ベンゼン 正 己 烷 (商品名)	劣化の 程度の 均一性	劣化の 程度の 均一性	劣化の 程度の 均一性	劣化の 程度の 均一性
38	同 上	2-7セチルクロ ヘキサン (220℃) 93.9wt%	ジメチルシリ クロキサン (SH-200) 0.005wt%	良	同上	良	良
39	同 上	2-7セチルクロ ヘキサン (220℃) 93.9wt%	ジメチルシリ クロキサン (SH-200) 5wt%	良	同上	良	良
40	ポリブタジエン 系樹脂 (1.47, 6wt%)	2-7セチルクロ ヘキサン (220℃) 81wt%	ジメチルシリ クロキサン (SH-200) 5wt%	良	SH-200 付ノズ ル付板	良	良
41	同 上	2-7セチルクロ ヘキサン (220℃) 84wt%	ジメチルシリ クロキサン (SH-200) 10wt%	良	同上	良	良
42		2-7セチルクロ ヘキサン (220℃) 79wt%	ジメチルシリ クロキサン (SH-200) 15wt%	良	同上	不良	不良
43	同 上	2-7セチルクロ ヘキサン (220℃) 93wt%	ジメチルシリ クロキサン (SH-200) 1wt%	良	ノズ ル付 板	良	良
44	同 上	同 上	同 上	良	TiO ₂ 付ノズ ル付板	良	良
45	同 上	同 上	同 上	良	同上	良	良
46	同 上	同 上	同 上	良	シリ コン コート 板	良	良

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 横野中

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑧発 明 者 磯貝時男

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑨発 明 者 松山治彦

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑩発 明 者 東和文

茂原市早野3300番地株式会社日
立製作所茂原工場内

⑪出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿二丁目1番
1号